

L6 ANSWER 2 OF 6 JAPIO COPYRIGHT 2000 JPO  
AN 1998-287468 JAPIO  
TI PIEZOELECTRIC THIN FILM, ITS PRODUCTION, PIEZOELECTRIC ELEMENT, AND INK  
JET PRINTER HEAD  
IN SUMI KOJI  
PA SEIKO EPSON CORP, JP (CO 000236)  
PI ~~JP 10287468 A 19981027 Heisei~~  
AI ~~JP1997-91207 (JP09091207 Heisei) 19970409~~  
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 98, No.  
10

IC ICM (6) C04B035-49  
ICS (6) B41J002-045; (6) B41J002-055; (6) B41J002-16; (6) H01L041-083;  
(6) H01L041-187; (6) H01L041-24

AB PURPOSE: TO BE SOLVED: To obtain a **piezoelectric** thin film having  
a layered structure improved in **piezoelectric** characteristics,  
by laminating the second layer containing a **piezoelectric**  
substance to the first layer containing a **piezoelectric**  
substance mixed with niobium (Nb), and further to obtain a  
**piezoelectric** element, an **ink** jet printer head and a  
**ferroelectric** ceramic composition good in characteristics.  
CONSTITUTION: first layer is produced by adding niobium (Nb) to lead  
titanate, (PbTiO<sub>3</sub>), lead zirconate titanate (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>: PZT) or lead  
zirconate (PbZrO<sub>3</sub>). The second layer contains either one piezoelectric  
substance of lead zirconate titanate, lead lanthanum titanate, lead  
lanthanum zirconate titanate or lead magnesium niobate zirconate  
titanate.

In the layer structure of a piezoelectric element, a vibration plate 3 is  
produced by laminating an insulating film 102 to a lower electrode film  
103, and the piezoelectric element 4 is produced by laminating the second  
layer 200 and further an upper electrode film 104 to the first layer 100.  
The lower electrode film 103 is the counter electrode of the upper  
electrode film 104 for applying an electric voltage to the piezoelectric  
layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287468

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	B
B 4 1 J 2/045		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
2/055			1 0 3 H
2/16		C 0 4 B 35/49	R
H 0 1 L 41/083		H 0 1 L 41/08	S
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

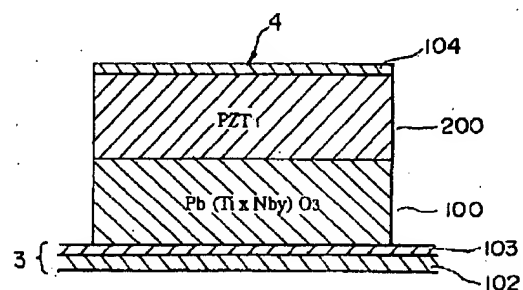
(21) 出願番号	特願平9-91207	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月9日	(72) 発明者	角 浩二 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 圧電性薄膜、その製造方法、圧電体素子およびインクジェットプリンタヘッド

(57) 【要約】

【課題】 高い圧電d定数を維持しうる圧電性薄膜、圧電体素子およびインクジェットプリンタヘッドを提供する。

【解決手段】 ニオブ(Nb)が添加された圧電性物質を含む第1層100に、圧電性物質を含む第2層200を積層して構成された圧電性薄膜である。ニオブの添加により、薄膜全体の特性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニオブ(Nb)が添加された圧電性物質を含む第1層に、圧電性物質を含む第2層を積層して構成された圧電性薄膜。

【請求項2】 前記第1層は、チタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )、ジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、ジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )にニオブ(Nb)を添加して構成される請求項1に記載の圧電性薄膜。

【請求項3】 前記第1層は、組成式  $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Nb}_y)\text{O}_3$  ( $y>0, x+y=1$ ) からなる強電性物質を含む請求項1に記載の圧電性薄膜。

【請求項4】 前記第1層は、ニオブ(Nb)の含有率が原子%より大きく、15原子%より小さい請求項3に記載の圧電性薄膜。

【請求項5】 前記第2層は、ジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、チタン酸鉛ランタン( $\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ )、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン( $\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PLZT)またはマグネシウムニオブ酸ジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}, \text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )のうちいずれかの圧電性物質を含む請求項1に記載の圧電性薄膜。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の圧電性薄膜を導電性のある電極薄膜で挟持させた圧電体素子。

【請求項7】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の圧電性薄膜を導電性のある電極薄膜で挟持した圧電体素子を、インクが充填される圧力室基板の少なくとも一方の面に設けられた振動板上に備えたインクジェットプリンタヘッド。

【請求項8】 ニオブ(Nb)が添加された圧電性物質を含む溶解液を用いて第1層を形成し、当該第1層上に、圧電性物質を含む溶解液を用いて第2層をさらに積層することを特徴とする圧電性薄膜の製造方法。

【請求項9】 前記第1層の形成は、当該第1層の溶解液を一定の膜厚に塗布する第1層形成工程と、前記第1層形成工程後に一定の雰囲気下で乾燥させる乾燥工程と、前記乾燥工程を経た前記第1層をさらに焼結する焼結工程と、により行われる請求項8の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記第1層の溶解液は、2-n-ブトキシエタノールを主溶媒としたイミノジエタノールを添加した溶媒に、酢酸鉛三水合物( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、チタニウムテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ )およびペンタエタキシニオブ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )を含む溶質を解かした溶解液である請求項8に記載の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項11】 前記第1層の溶質の有機金属の金属分を、前記溶媒に15重量%以下の濃度で調合する請求項10に記載の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記イミノジエタノールの添加量は、チタニウムイソプロポキシドおよびペンタエタキシニオブに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう調合される請求項10に記載の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記第2層の形成は、前記第2層の溶解液を一定の膜厚に塗布し、前記第2層を形成する第2層形成工程と、前記第2層形成工程後に一定の雰囲気下で乾燥させる乾燥工程と、前記乾燥工程を経た前記第2層をさらに焼結する焼結工程と、により行われる請求項8の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項14】 前記第2層の溶解液は、2-n-ブトキシエタノールを主溶媒としたイミノジエタノールを添加した溶媒に、酢酸鉛三水合物( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、チタニウムテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ )、ペンタエタキシニオブ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、テトラ-n-プロポキシジルコニウム( $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ )および酸化マグネシウム( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を含む溶質を解かした溶解液である請求項8に記載の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項15】 前記第2層の溶質の有機金属の金属分を、前記溶媒に15重量%以下の濃度で調合する請求項14に記載の圧電性薄膜の製造方法。

【請求項16】 前記イミノジエタノールの添加量は、チタニウムイソプロポキシド、ペンタエタキシニオブおよびテトラ-n-プロポキシジルコニウムに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう調合される請求項14に記載の圧電性薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンタヘッドの圧電体素子や、不揮発性半導体記憶装置、薄膜コンデンサ、センサ、表面弾性波光学導波管、光学記憶装置、空間光変調器等に用いられる圧電性薄膜に係り、特に、積層した一層の組成を特定化することにより、誘電率等の誘電体薄膜層の特性を向上する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、圧電体素子に用いられる圧電性薄膜としては、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)等の強誘電体セラミックスが用いられていた。強誘電体セラミックスは、ペロブスカイト構造を示すことが知られており、例えば、特開平3-69512号公報にその具体例

が開示されている。

【0003】さて、強電体薄膜の特性を表わす指標として、圧電 $g$ 定数と誘電率との積に相関する圧電 $d$ 定数が用いられる。ここで、圧電 $g$ 定数とは、電場と応力との間の比例係数をいい、圧電 $d$ 定数とは、圧電体の変位量と電場との比例係数のことをいう。同一の印加電圧であれば圧電 $d$ 定数が高い程、体積変化が大きいとされる。つまり、圧電 $g$ 定数と誘電率とはともに高いことが望ましい。

【0004】圧電 $d$ 定数は、強誘電体セラミックスの分子の極性に配向性を持たすこと、すなわち配向分極を促進することにより向上される。この配向分極は主としてチタン酸鉛( $PbTiO_3$ )によりもたらされる。ところが、チタン酸鉛の誘電率が比較的低いため、チタン酸鉛だけ形成する圧電性薄膜の圧電 $d$ 定数には一定の限界がある。このため、誘電性を高める物質であるニオブ( $Nb$ )をチタン酸鉛に加えることも考えられる。

【0005】しかしながら、ニオブは誘電率を高めるにも関らず、圧電 $g$ 定数を少なくする作用があるため、あまりに多くのニオブをチタン酸鉛に添加すれば、結局圧電 $d$ 定数が低下してしまい不適當である。ニオブを用いながらも、チタン酸鉛の備える配向性を損なわない層構造を考案する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記事項に鑑み、高い圧電 $d$ 定数を維持しうる圧電性薄膜を提供することを目的にする。

【0007】すなわち、本発明の第1の課題は、複数の層のうち1層にニオブを添加することにより、圧電性薄膜の圧電特性を向上させることを目的とし、同一の電圧であれば従来より多くの体積変化を生じ、また、同一の圧力が印加されれば従来より多くの電圧変化を生ずる圧電性薄膜の層構造を提供することである。これにより、より特性のよい圧電体素子、インクジェットプリンタヘッドを提供するものである。

【0008】また、本発明の第2の課題は、良好な圧電特性を維持しうる強誘電体セラミックスの組成を提供することである。

【0009】また、本発明の第3の課題は、本発明第1の課題の圧電性薄膜等を製造しうる好適な製造方法を提供することである。

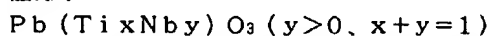
【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、ニオブ( $Nb$ )が添加された圧電性物質を含む第1層に、圧電性物質を含む第2層を積層して構成された圧電性薄膜である。

【0011】請求項2に記載の発明では、前記第1層は、チタン酸鉛( $PbTiO_3$ )、ジルコン酸チタン酸鉛( $Pb(Zr, Ti)O_3: PZT$ )、ジルコン酸鉛( $PbZrO_3$ )にニオブ( $Nb$ )を添加して構成され

る請求項1に記載の圧電性薄膜である。

【0012】請求項3に記載の発明は、前記第1層は、組成式



からなる強電性物質を含む請求項1に記載の圧電性薄膜である。

【0013】請求項4に記載の発明では、前記第1層は、ニオブ( $Nb$ )の含有率が5原子%より大きく、15原子%より小さい請求項3に記載の圧電性薄膜である。

【0014】請求項5に記載の発明では、前記第2層は、ジルコン酸チタン酸鉛( $Pb(Zr, Ti)O_3: PZT$ )、チタン酸鉛ランタン( $(Pb, La)TiO_3$ )、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン( $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3: PLZT$ )またはマグネシウムニオブ酸ジルコン酸チタン酸鉛( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})ZrTiO_3$ )のうちいずれかの圧電性物質を含む請求項1に記載の圧電性薄膜である。

【0015】請求項6に記載の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の圧電性薄膜を導電性のある電極薄膜で挟持させた圧電体素子である。

【0016】請求項7に記載の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の圧電性薄膜を導電性のある電極薄膜で挟持した圧電体素子を、インクが充填される圧力室基板の少なくとも一方の面に設けられた振動板上に備えたインクジェットプリンタヘッドである。

【0017】請求項8に記載の発明は、ニオブ( $Nb$ )が添加された圧電性物質を含む溶解液を用いて第1層を形成し、当該第1層上に、圧電性物質を含む溶解液を用いて第2層をさらに積層することを特徴とする圧電性薄膜の製造方法である。

【0018】請求項9に記載の発明では、前記第1層の形成は、当該第1層の溶解液を一定の膜厚に塗布する第1層形成工程と、前記第1層形成工程後に一定の雰囲気下で乾燥させる乾燥工程と、前記乾燥工程を経た前記第1層をさらに焼結する焼結工程と、により行われる請求項8の圧電性薄膜の製造方法である。

【0019】請求項10に記載の発明では、前記第1層の溶解液は、2- $n$ -ブトキシエタノールを主溶媒としたイミノエタノールを添加した溶媒に、酢酸鉛三水合物( $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ )、チタニウムテトライソプロポキシド( $Ti(CH_3CH_2CH_2O)_4$ )およびペンタエタキシニオブ( $Nb(OC_2H_5)_5$ )を含む溶質を解かした溶解液である請求項8に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

【0020】請求項11に記載の発明では、前記第1層の溶質の有機金属の金属分を、前記溶媒に15重量%以下の濃度で調合する請求項10に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

【0021】請求項12に記載の発明では、前記イミノ

ジエタノールの添加量は、チタニウムイソプロポキシドおよびペンタエタキシニオブに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう調合される請求項10に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

【0022】請求項13に記載の発明では、前記第2層の形成は、前記第2層の溶解液を一定の膜厚に塗布し、前記第2層を形成する第2層形成工程と、前記第2層形成工程後に一定の雰囲気下で乾燥させる乾燥工程と、前記乾燥工程を経た前記第2層をさらに焼結する焼結工程と、により行われる請求項8の圧電性薄膜の製造方法である。

【0023】請求項14に記載の発明では、前記第2層の溶解液は、2-n-ブトキシエタノールを主溶媒としたイミノジエタノールを添加した溶媒に、酢酸鉛三水合物 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、チタニウムテトライソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ )、ペンタエタキシニオブ ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、テトラ-n-プロポキシジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ) および酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を含む溶質を溶解した溶解液である請求項8に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

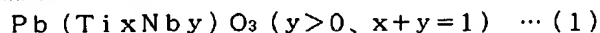
【0024】請求項15に記載の発明は、前記第2層の溶質の有機金属の金属分を、前記溶媒に15重量%以下の濃度で調合する請求項14に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

【0025】請求項16に記載の発明は、前記イミノジエタノールの添加量は、チタニウムイソプロポキシド、ペンタエタキシニオブおよびテトラ-n-プロポキシジルコニウムに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう調合される請求項14に記載の圧電性薄膜の製造方法である。

【0026】

【発明の実施の形態】次に、本発明の最良の実施の形態を図面を参照して説明する。本実施形態では本発明の圧電性薄膜を、特にインクジェットプリンタヘッドの圧電体素子に適用したものである。

【0027】(インクジェットプリンタヘッドの構成) 図1に示すように、本形態のインクジェットプリンタヘッドは、ノズル板1、圧力室基板2、振動板3および圧電体素子4を備えて構成されている。



という組成式により表わされることが好ましい。

【0037】第1層100のニオブ(Nb)の含有率(式(1)のy)は、5原子%より大きく、15原子%より小さいことが好ましく、特に10原子%程度が最も好ましい。図4に示すように、 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Nb}_y)\text{O}_3$ 中のニオブ含有量が増えると、第1層100自体の誘電率は徐々に上昇する。しかし、図5に示すように、第50

\*【0028】ノズル板1は、圧力室基板2に複数設けられたキャビティ(圧力室)21の各々に対応する位置にそのノズル11が配置されるよう、圧力室基板2に貼り合わせられて構成されている。

【0029】圧力室基板2は、キャビティ21、側壁22、リザーバ23および供給口24を備えている。キャビティ21は、シリコン等の基板をエッチングすることにより形成され、側壁22は、キャビティ21間を仕切るよう構成され、リザーバ23は、各キャビティ21にインク充填時にインクを供給可能な共通の流路として構成されている。供給口24は、各キャビティ21にインクを導入可能に構成されている。

【0030】振動板3は、圧力室基板2の一方の面に貼り合わせ可能に構成されている。

【0031】圧電体素子4は、本発明の圧電性薄膜であり、振動板3上に所定の形状で形成されて構成されている。

【0032】(圧電素子の層構造) 振動板3および圧電体素子4の層構造については、図2に示すように、振動板3が、絶縁膜102および下部電極膜103を積層して構成され、圧電体素子4が、第1層100および第2層200を積層し、さらに上部電極膜104を積層して構成されている。

【0033】絶縁膜102は、導電性のない材料、例えば、シリコン基板を熱酸化等して形成された二酸化珪素により構成され、圧電体層の体積変化により変形し、キャビティ21の内部の圧力を瞬間的に高めることが可能に構成されている。

【0034】下部電極膜103は、圧電体層に電圧を印加するための上部電極膜104と対になる他方の電極であり、導電性を有する材料、例えば、チタン(Ti)層、白金(Pt)層、チタン(Ti)層を積層して構成されている。このように複数の層を積層して下部電極膜を構成するのは、白金層と第1層、白金層と絶縁膜との密着性を高めるためである。

【0035】第1層100は、ニオブ(Nb)が添加された圧電性セラミックスにより構成されている。圧電性セラミックスの組成としては、チタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )、ジルコニウム酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、ジルコニウム酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )が好ましい。

【0036】組成としてチタン酸鉛を用いる場合には、

※1層100に第2層200を積層した圧電性薄膜全体での圧電d定数は、ニオブの含有量が10原子%付近で最高値を示し、それよりニオブの含有量が増えても、圧電d定数は向上しない。したがって、ニオブ含有量が5原子%より大きく15原子%より小さく、特に、10原子%付近であることが好ましいのである。

【0038】第2層200は、良好に配向分極された強

誘電体セラミックスを含んで構成されている。この圧電性セラミックスの組成としては、ジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}-(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、チタン酸鉛ランタン ( $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ )、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン ( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PLZT) またはマグネシウムニオブ酸ジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}((\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}), \text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) のうちいずれかであることが好ましい。例えば、マグネシウムニオブ酸ジルコン酸チタン酸鉛であれば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Zr}_{0.477}\text{Ti}_{0.423}\text{O}_3$  という組成が好適である。

【0039】なお、ニオブを含有する組成では、ニオブの含有量が、第1層100のニオブより低く抑えられていることが望ましい。ニオブの含有量が高まると、圧電d特性が低くなるからである。

【0040】上部電極膜104は、圧電体層に電圧を印加するための一方の電極となり、導電性を有する材料、例えば、膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の白金(Pt)で構成されている。

【0041】なお、各セラミックス層の膜厚は、あまりに厚くすると、層全体の厚みが厚くなり、高い駆動電圧が必要となり、あまりに薄くすると、膜厚を均一にできずエッチング後に分離された各圧電体素子の特性がばらついたり、製造工数が多くなり、妥当なコストで製造できなくなったりする。

【0042】したがって、第1層の膜厚は、5nm~100nm程度、第2層の膜厚は、500nm~2000nm程度が好ましい。

【0043】(作用) 圧電体素子の特性を示す指標として、圧電d定数がある。圧電d定数とは変位と電場との間の定数をいう。圧電d定数は、圧電g定数と誘電率の積に相関する。圧電g定数とは、電場と応力との間の比例係数をいう。

【0044】ニオブを添加した第1層100と強誘電体層である第2層200とを積層した場合の誘電率は、図6に示すように、第1層100におけるニオブの含有率が10原子%付近のとき最大値を示す。一方、この積層構造における圧電g定数は、図7に示すように、第1層におけるニオブの含有量にあまり変動を受けない。したがって、この積層構造全体における圧電d定数は、図5に示すように、図6の誘電率の変化曲線にほぼ比例したものとなる。

【0045】以上の事項により、第1層のようにニオブを添加した強誘電体セラミックスを用いると圧電性薄膜全体の特性が改善されることが解る。

【0046】本発明の圧電体素子を用いたインクジェットプリンタヘッドのインク滴吐出の原理を説明する。圧電体素子4の下部電極103と上部電極104との間に電圧が印加されていない場合、圧電性薄膜である第1層100および第2層200には、体積変化を生じさせな

い。したがって、電圧が印加されない圧電体素子4に対応するキャビティ21内の圧力に変化は生じず、ノズル11からインク滴は吐出されない。

【0047】一方、圧電体素子4の下部電極103と上部電極104との間に、圧電体素子に体積変化を生じさせる電圧が印加されている場合、第1層100および第2層200は体積変化を生じる。したがって、電圧が印加されている圧電体素子4が取り付けられた振動板3が大きいたわみ、そのキャビティ21内の体積を減少させる。このためキャビティ21内の圧力が瞬間的に高まり、ノズル11からインク滴が吐出される。

【0048】(製造方法の説明) 次に、本発明のインクジェットプリンタヘッドの製造方法を説明する。

【0049】第1工程(図3(a)~(c)) : まず、シリコン基板101に振動板膜3となる絶縁膜102と下部電極膜103とを形成する。シリコン基板101は、例えば200 $\mu\text{m}$ 程度、絶縁膜102は、1 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成する。下部電極膜103は、例えば、チタン層、白金層、チタン層を0.02 $\mu\text{m}$ 、0.5 $\mu\text{m}$ 、0.005 $\mu\text{m}$ の膜厚で積層する。これら層の製造は、公知の直流スパッタ法等を用いる。

【0050】表1に、第1層100形成のための溶解液の溶質および溶媒を示す。溶解液は、表1の溶質に含まれる有機金属の金属の重量%が、15重量%以下、望ましくは13重量%程度となるように調合して作る。また、チタニウムイソプロポキシドとペンタエタキシニオブとに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう、イミノジエタノールの添加量を調整する。

【0051】

【表1】

種類	組成
溶質	酢酸鉛三水合物 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、チタニウムテトライソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ ) およびペンタエタキシニオブ ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )
溶媒	2-n-ブトキシエタノール、イミノジエタノール

【0052】上記溶媒中、2-n-ブトキシエタノールは主溶媒である。イミノジエタノールは、酢酸鉛の溶解を促進し、チタニウムテトライソプロポキシドやペンタエタキシニオブの加水分解を抑止する働きをする。

【0053】調合された溶解液を用いて、同図(a)の第1層形成工程、同図(b)の乾燥工程を複数回(例えば3回)繰り返す。

【0054】i) 第1層形成工程(同図(a)) : 調

合された溶解液を一定の膜厚に塗布しセラミックス層を形成する。例えば、公知のスピンコート法を用いる場合には、毎分1500回転程度の回転速度で0.1μm程度塗布する。

【0055】ii) 乾燥工程(同図(b))：塗布直後の溶解液はアモルファス状態の圧電体膜前駆体というものであり、結晶化していない。このため、塗布後、一定温度(例えば180度)で一定時間(例えば10分程度)乾燥させる。乾燥後、さらに有機溶媒を蒸発させるべく、大気雰囲気下において、所定の高温(例えば400度)で一定時間(30分間)脱脂する。

【0056】iii) 焼結工程(同図(c))：3回重ねてセラミックス層を形成した後、セラミックス層の結晶化を促進し、圧電体としての特性を向上させるために、所定の雰囲気下で熱処理する。例えば、酸素雰囲気下において、600度で5分間、さらに900度で1分間加熱する。

【0057】上記処理により、第1層100が0.05μm程度の膜厚で形成される。

【0058】第2工程(同図(d)~(f))：上記工程で形成された第1層100上に、さらに第2層200を積層する。

【0059】表2に、第2層200形成のための溶解液の溶質および溶媒を示す。溶解液は、表2の溶質に含まれる有機金属の金属の重量%が、15重量%以下、望ましくは13重量%程度となるように調合して作る。また、チタニウムイソプロポキシドとペンタエタキシニオブとテトラ-n-プロポキシジルコニウムとに含まれるアルコキシド基の総モル量と、イミノジエタノールのモル量と、が等量になるよう、イミノジエタノールの添加量を調整する。

【0060】

【表2】

種類	組成
溶質	酢酸鉛三水合物( $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ )、チタニウムテトライソプロポキシド( $Ti(CH_3CH_2CH_2O)_4$ )、ペンタエタキシニオブ( $Nb(OC_2H_5)_5$ )、テトラ-n-プロポキシジルコニウム( $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ )および酸化マグネシウム( $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$ )
溶媒	2-n-ブトキシエタノール、イミノジエタノール

【0061】上記溶媒中、2-n-ブトキシエタノール

は主溶媒である。イミノジエタノールは、酢酸鉛の溶解を促進し、チタニウムテトライソプロポキシドやペンタエタキシニオブの加水分解を抑止する働きをする。

【0062】調合された溶解液を用いて、同図(d)の第2層形成工程、同図(e)の乾燥工程を複数回(例えば4回)繰り返し、同図(f)の焼結工程を行う。焼結処理した後、再び第2層形成工程と乾燥工程とを複数回繰り返し、再び焼結工程を行う。つまり、第2層200は、合計8層のセラミックス層の積層構造から構成される。第2層形成工程の詳細は第1層形成工程と同じであり、乾燥工程および焼結工程も第1層と同様である。

【0063】上記処理により、第2層200が0.8μm程度の膜厚で形成される。

【0064】上部電極形成工程(同図(g))：第2層200の上に、さらに電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の技術を用いて、上部電極膜104を形成する。上部電極の材料は、アルミニウム等を用いる。膜厚は100nm程度にする。

【0065】エッチング工程(同図(h))：各層を形成後、振動板膜3上の積層構造を、各キャビティの形状に合わせた形状になるようマスクし、その周囲をエッチングし、上部電極膜と圧電体層を取り除く。すなわち、スピンナー法、スプレー法等の方法を用いて均一な厚さのレジストを塗布し、露光・現像して、レジストを上部電極膜104上に形成する。これに、通常用いるイオンミリング、あるいはドライエッチング法等を適用して、不要な層構造部分を除去する。

【0066】さらに、圧力室基板2の他方の面にキャビティ21を形成する。例えば、アルカリ水溶液を用いた異方性ウェットエッチング、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性気体を用いた異方性ドライエッチングを用いて、キャビティ空間のエッチングを行う。エッチングされずに残された部分が側壁22になる。エッチング後の圧力室基板2にノズル板1を樹脂等を用いて貼り合わせる。このとき、各ノズル11が圧力室基板2のキャビティ21の各々の空間に配置されるよう位置合せする。ノズル板1の貼り合わせられた圧力室基板2を筐体に取り付ければ、インクジェットプリンタヘッドが完成する。

【0067】(実施例)上記製造方法に基づいて、ニオブ添加量を変化させて第1層100および第2層200を形成し、その圧電性薄膜全体の特性を測定した(図5乃至図7)。

【0068】なお、第1層100は、 $Pb(Ti_xNb_y)O_3$  ( $x+y=1$ )という組成式において、yを0、0.05、0.1および0.2と変化させた。また、第2層200は、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Zr_{0.477}Ti_{0.423}O_3$ という組成式になるよう調合した。

【0069】図5に示すように、圧電d定数は、ニオブ

の含有量が10原子%程度( $y=0.1$ )の付近で最大値を示した。これは、図6に示すように、誘電率が、同じニオブの含有量10原子%程度の付近で最大値を示すことに基づくと考えられる。一方、圧電 $\alpha$ 定数は、図7に示すように、ニオブ含有量の多少によらず、ほぼ同等の値を示した。このことから、第1層におけるニオブの含有量を調節することで、圧電性薄膜全体の誘電率ひいては圧電 $d$ 特性を大きく改善できることがわかる。

【0070】また、図8のX線回折強度からわかるように、チタン酸鉛では、(100)配向のX線回折強度が他の配向より突出している。このことから、(100)配向が圧電性薄膜の特性改善に大きく寄与していることがわかる。なお、Ptは、下部電極膜103の白金、Siはシリコン基板101のシリコンを示している。

【0071】さらに、ニオブの含有量を2原子%、5原子%および10原子%と変化させた場合、その順番にしたがって第2層の柱状構造が発達する。すなわち、ニオブ含有量が、図9の2原子%のときはほとんど柱状構造が見られず、図10の5原子%のときから顕著に柱状構造が発達する。さらに図11の10原子%のときには均一に柱状構造が発達している。なお、図9乃至図11の写真では、ニオブは、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)に添加した。

【0072】このように、ニオブを第1層に一定量含有させると、チタン酸鉛の柱状構造を促進することがわかる。

【0073】さらに、比較例としてあげた図12乃至図14のマンガン(Mg)を添加した第1層を用いた場合と、図15乃至図17のニッケル(Ni)を添加した第1層を用いた場合とに、顕著な柱状構造が見られない。

【0074】また、図18に示すように、第1層にニオブを添加した場合と、ニオブ以外の元素(マンガン(Mg)やニッケル(Ni))を添加した場合とでは、その含有率に対する誘電率が変化する。同図からわかるように、ニオブを添加した場合の誘電率が著しく改善された。なお、図12乃至図18では、ニオブ、マンガンおよびニッケルは、各々ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)に添加した。

【0075】上記したように、本実施の形態によれば、第1層にニオブを添加することによって、圧電性薄膜の特性を改善させることができる。その圧電性薄膜を圧電素子に適用した場合には、圧電 $d$ 特性を大きく改善させることができ、好適なインクジェットプリンタヘッドに用いる圧電体素子を提供できる。

【0076】＜その他の変形例＞本発明は、上記各実施形態によらず種々に変形して適応することが可能である。例えば、本発明の圧電性薄膜層は、第2層として複数の同一のセラミックス層を積層したが、異なる種類のセラミックス層を積層してももちろんよい。また、積層するセラミックス層の総数や膜厚を適宜設計変更するこ

とができる。

【0077】また、本発明の圧電性薄膜は、上記インクジェットプリンタヘッドの圧電体素子のみならず、不揮発性半導体記憶装置、薄膜コンデンサ、パイロ電気検出器、センサ、表面弾性波光学導波管、光学記憶装置、空間光変調器、ダイオードレーザ用周波数二倍器等のような強誘電体装置、誘電体装置、パイロ電気装置、圧電装置、および電気光学装置の製造に適用することができる。すなわち、本発明の圧電性薄膜は、高い誘電率を備えるために、誘電率の高さによりその性能が定められるような媒体に適用する薄膜として最適だからである。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、高い圧電 $d$ 定数を維持しうる圧電性薄膜を提供することができる。

【0079】すなわち、本発明によれば、複数の層のうち1層にニオブを添加することにより、圧電性薄膜の圧電特性を向上させ、同一の電圧であれば従来より体積変化の大きく、また、同一の圧力が印加されれば従来より多くの電圧変化を生ずる圧電性薄膜の層構造を提供できる。

【0080】これにより、より特性のよい圧電体素子を提供できる。当該圧電体素子を適用したインクジェットプリンタヘッドによれば、従来より多量のインク滴を高速に吐出させることができる。

【0081】また、本発明によれば、良好な圧電特性を維持しうる強誘電体セラミックスの組成が提供できる。

【0082】また、本発明によれば、本発明の圧電性薄膜の好適な製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインクジェットプリンタヘッドの斜視図一部断面図である。

【図2】本発明の圧電体素子(圧電性薄膜)の積層構造を説明する断面図である。

【図3】本発明のインクジェットプリンタヘッドの製造方法を説明する製造工程断面図である。

【図4】第1層のニオブ含有量に対する誘電率の変化を、第1層単独で測定した特性図である。

【図5】本発明の圧電性薄膜の第1層のニオブ含有量に対する圧電 $d$ 定数の変化を測定した特性図である。

【図6】本発明の圧電性薄膜の第1層のニオブ含有量に対する誘電率の変化を測定した特性図である。

【図7】本発明の圧電性薄膜の第1層のニオブ含有量に対する圧電 $\alpha$ 定数の変化を測定した特性図である。

【図8】本発明の圧電体素子のX線回折強度を示すスペクトル図である。

【図9】第1層のニオブ含有量が2原子%時における薄膜断面写真である。

【図10】第1層のニオブ含有量が5原子%時における薄膜断面写真である。

【図11】第1層のニオブ含有量が10原子%時にお



13

る薄膜断面写真である。

【図12】第1層のマンガン含有量が2原子%時における薄膜断面写真である。

【図13】第1層のマンガン含有量が5原子%時における薄膜断面写真である。

【図14】第1層のマンガン含有量が10原子%時における薄膜断面写真である。

【図15】第1層のニッケル含有量が2原子%時における薄膜断面写真である。

【図16】第1層のニッケル含有量が5原子%時における薄膜断面写真である。

【図17】第1層のニッケル含有量が10原子%時における薄膜断面写真である。

【図18】第1層単独で添加物の種類とその含有量を変

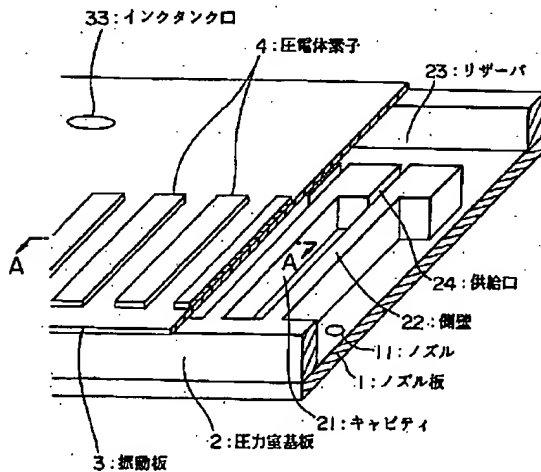
14

化させた際の誘電率の変化の特性図である。

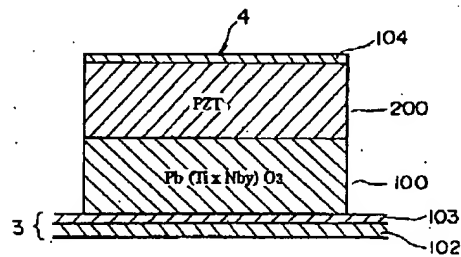
【符号の説明】

- 1…ノズル板
- 2…圧力室基板
- 3…振動板
- 4…圧電体素子
- 11…ノズル
- 21…キャビティ
- 100…第1層
- 200…第2層
- 101…シリコン基板
- 102…絶縁膜
- 103…下部電極膜
- 104…上部電極膜

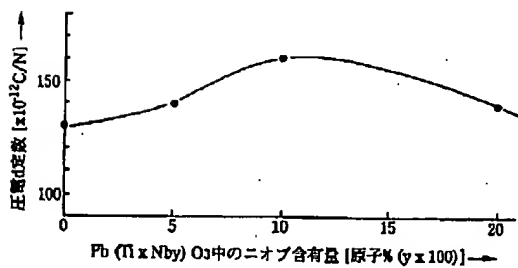
【図1】



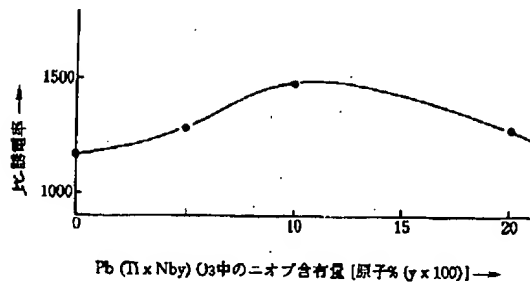
【図2】



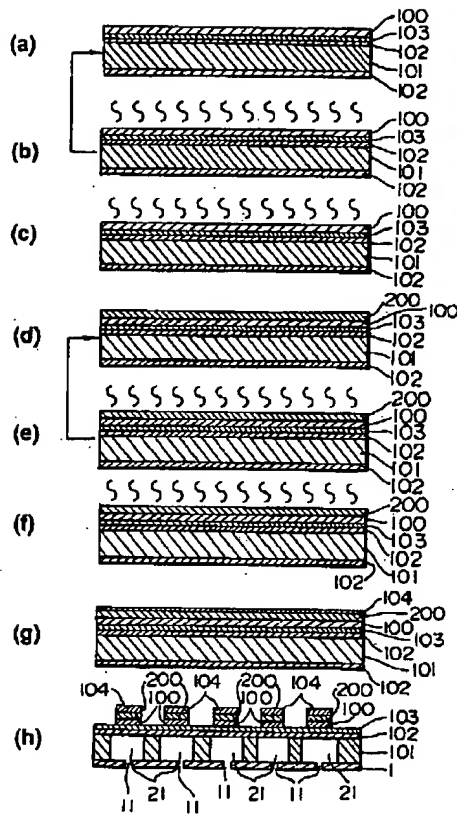
【図5】



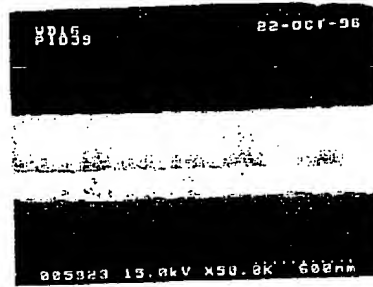
【図6】



【図3】



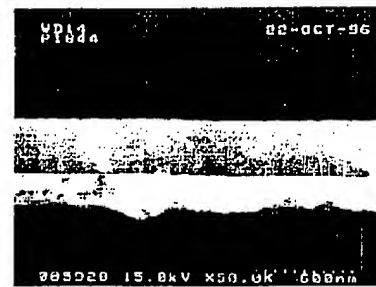
【図9】



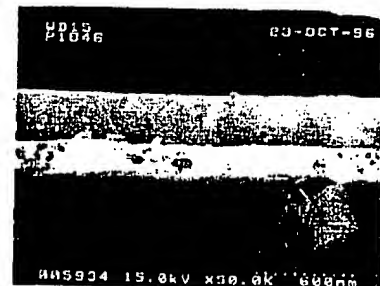
【図10】



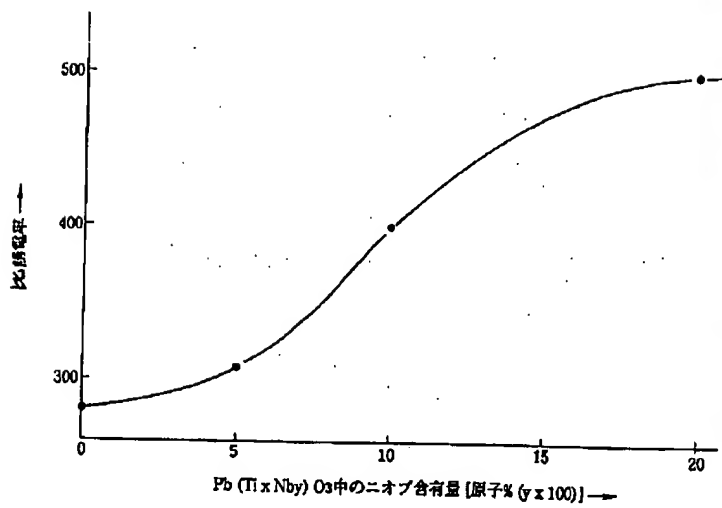
【図12】



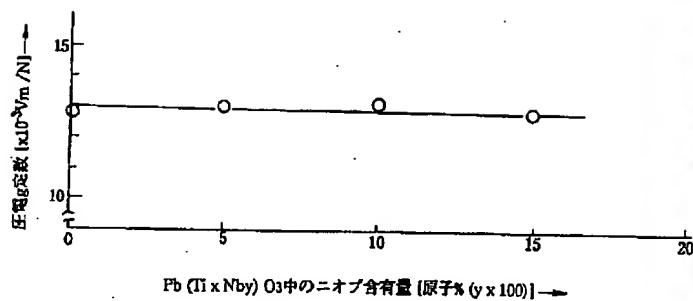
【図14】



【図4】



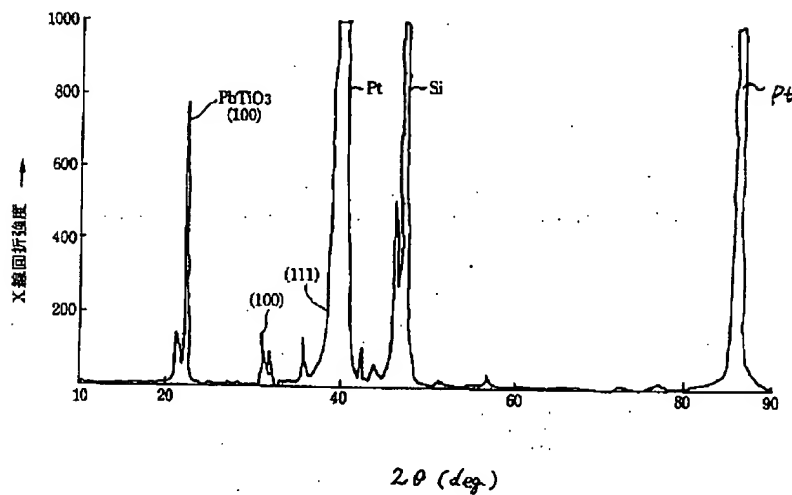
【図7】



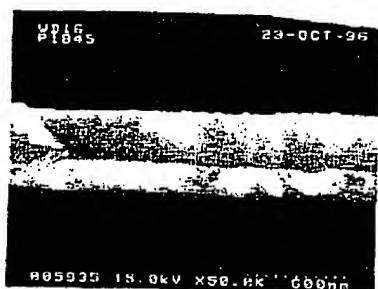
【図11】



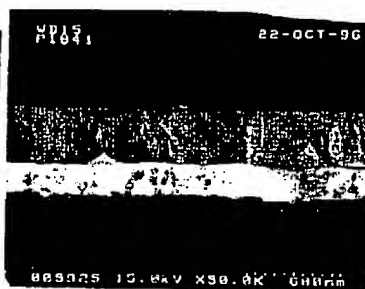
【図8】



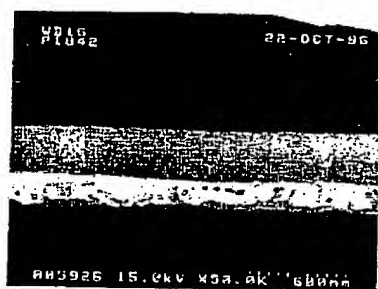
【図13】



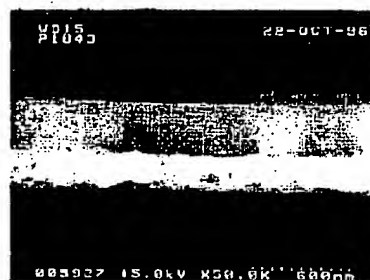
【図15】



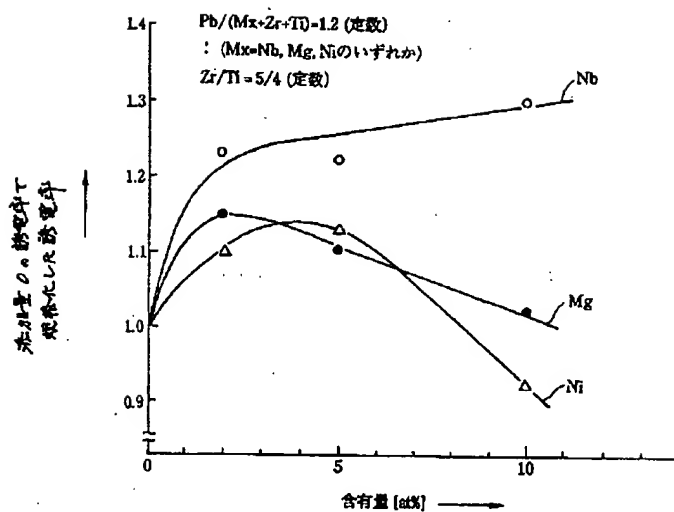
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 41/187  
41/24

識別記号

F1

H01L 41/18  
41/22

101D  
A